

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(19)

(11) Publication number:

57

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 55096888

(51) Int'l. Cl.: C25D 5/10

(22) Application date: 17.07.80

(30) Priority:

(43) Date of application  
publication: 06.02.82(84) Designated contracting  
states:

(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP

(72) Inventor: HIGUCHI YUKINOBU  
TSUKAMOTO YUKIO  
KAMATA MINORU  
OGA TOMOYA

(74) Representative:

### **(54) STEEL PLATE FOR WELDED CAN AND CONTAINER AND PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To prepare the titled steel plate having a low amount of Sn plating, excellent weldability and excellent corrosion resistance after painting, by plating the surface of a steel plate with Ni before plating with Sn and subsequently by treating the surface by heating and melting before treating with chromate.

**CONSTITUTION:** The surface of the steel plate is plated with 30W1,000mg/m<sup>2</sup> of Ni per one side. Subsequently, the plated surface is further plated with 100W 2,000mg/m<sup>2</sup> of Sn per one side. Next, the plated surface is treated by heating and melting (melt-treated) at 240W350°C, and then followed by the formation of a coating layer comprising 2W20mg/m<sup>2</sup> converted into Cr of

chromate.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭57-23091

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 D 5/10

識別記号

庁内整理番号  
6575-4K

④ 公開 昭和57年(1982)2月6日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤ 溶接缶容器用鋼板とその製造法

② 特 願 昭55-96888

② 出 願 昭55(1980)7月17日

② 発明者 橋口征順  
北九州市戸畠区沢見1丁目7-  
5-208

② 発明者 塚本幸雄  
北九州市八幡西区泉ヶ浦1丁目

7-5

② 発明者 蒲田稔

北九州市戸畠区椎ノ木町16-54

② 発明者 大賀智也

北九州市戸畠区鞘ヶ谷町21-2

② 出願人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6  
番3号

② 代理人 弁理士 吉島寧

明細書

1. 発明の名称

溶接容器用鋼板及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼板表面に片面当り  $3.0 \sim 10.0 \text{ mg/m}^2$  の Ni メッキ層と  $5.0 \sim 20.0 \text{ mg/m}^2$  の Sn メッキ層とさらに Cr 換算量で  $2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$  のクロメート被膜層で形成されていることを特徴とする溶接容器用鋼板。

(2) 鋼板表面に片面当り  $3.0 \sim 10.0 \text{ mg/m}^2$  の Ni メッキと、 $1.0 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$  の Sn メッキを施して温度  $240 \sim 350^\circ\text{C}$  で加熱溶融処理を施した後、Cr 換算量で  $2 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$  のクロメート被膜層が形成することを特徴とする溶接容器用鋼板の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は製缶用素材として、特に溶接性、塗装後の耐食性に優れた溶接容器用鋼板及びその製造方法に関するものである。

近年、電気抵抗溶接方式の進歩と相俟つて、溶

接方式（例えばスードロニック溶接）による製缶方式の進歩が著しい。これらの要求に対応するため溶接性に優れるとともに、製缶用素材（容器用鋼板）として要求される性能、耐食性、塗装性能（塗料密着性、塗装後耐食性）、加工性に優れた、Cost の安い容器用鋼板が要求される。

従来から、容器用鋼板として Sn メッキ鋼板（ブリキ）は、その美麗な外観、耐食性、加工性、塗装性能、半田性に優れ、容器用鋼板として著しく優れた適性を有している。而して、その最大の欠点は Sn 地金の高騰により、その価格が著しく高いことにある。そのため、Sn 付着量の減少による Cost Down が計られているが、その場合、耐食性の低下が問題である。

就中、溶接缶用素材として低 Sn 付着量、特に Sn メッキ量片面当り  $2.5 \text{ mg/m}^2$  未満（所謂半 2.5 ブリキ）の場合、溶接部及び溶接部近傍の溶接時の熱影響部は、Fe-Sn 系合金層（主として、 $\text{FeSn}_2$  層）の発達により、メッキ層表面まで合金層が成長し、黒灰色にその表面が変色し溶接部外観が劣

化するとともに、この部分は塗装性能（塗料密着性、塗装後耐食性）も著しく劣る等の問題を生じている。

本発明は、このような問題点を解決し、低Snメッキ量で溶接性が優れ、溶接部における欠陥の発生しない、又耐食性の優れた容器用鋼板を提供することを目的とするものであつて鋼板表面にNiメッキを施し、次いでSnメッキを行つて直ちにクロメート処理を施すか、或いはSnメッキ後加熱溶融処理（Melt処理）を行つてからクロメート処理を施すことによつて目的を達成せんとするものである。

すなわち、本発明のその一は鋼板表面に片面当り30～1000mg/m<sup>2</sup>のNiメッキ層と、100～2000mg/m<sup>2</sup>のSnメッキ層と、該表面にCr換算量で2～20mg/m<sup>2</sup>のクロメート被膜層を施してなる溶接容器用鋼板である。

本発明のその二は鋼板表面に片面当り30～1000mg/m<sup>2</sup>のNiメッキと、100～2000mg/m<sup>2</sup>のSnメッキを施して、温度240～350℃、好

適しやすい。

一方、Ni-Sn合金層（主として、NiSn合金層）は粒状の微細な結晶でありメッキ層厚さ方向への成長が少なく平面方向に成長するのでメッキ層表面迄メッキ層が上記の如く少なくとも到達するところなく、溶接部に欠陥を生ずることがない。

Niメッキ層の厚さは片面当り30～1000mg/m<sup>2</sup>の範囲である。30mg/m<sup>2</sup>未満では、上記の如きピンホール防止効果による耐食性向上効果及びFeSn<sub>2</sub>合金層の溶接時における成長抑制効果が得られない。1000mg/m<sup>2</sup>をこえると、その効果が飽和するとともに、価格が高くなるので経済的でなるなるので1000mg/m<sup>2</sup>以下が好ましい。而して、最適範囲は100～500mg/m<sup>2</sup>である。

Snメッキ層の厚さは片面当り100～2000mg/m<sup>2</sup>の範囲である。100mg/m<sup>2</sup>以下では、溶接時に低融点Sn金属の効果による広範な溶接条件の範囲（加圧力、電流等）における均一な溶接ナゲットの形成が阻害される。又、Snメッキ層自体のピンホールが多くなり、製缶容器内部の腐食環境、

ましくは250～300℃で加熱溶融処理を施して後、Cr換算量で2～20mg/m<sup>2</sup>のクロメート被膜層を形成する溶接容器用鋼板の製造法である。

次に本発明について更に詳細に説明する。

まず鋼板表面に片面当り3.0～1000mg/m<sup>2</sup>、好ましくは100～500mg/m<sup>2</sup>のNiメッキを施し、さらに100～2000mg/m<sup>2</sup>、好ましくは300～1000mg/m<sup>2</sup>のSnメッキが施される。すなわちNi下地処理を施すことによつて、Snメッキ量を減少しても重ねメッキによる相乗効果によるピンホールの生成量が少くなり耐食性が向上すると共に、Ni下地メッキ層の存在により、電気抵抗溶接における熱影響部（溶接部、溶接部近傍）のFe-Sn系合金層（主としてFeSn<sub>2</sub>合金層）の成長を抑制するため、溶接部において低Sn付着量の場合にも、前記の如き溶接欠陥の発生による外観、性能の劣化を生じない。加熱によつて生じるFeSn<sub>2</sub>合金層は従来から知られているように、柱状結晶でありメッキ層厚さ方向への成長が著しく低Snメッキ量の場合、メッキ層表面の方向に成長表面層迄

例えば酸素Fe<sub>60</sub>のクエン酸水溶液中の鋼板或いはNiに対するSn金属の陽極防食効果が著しく減じられるので好ましくない。2000mg/m<sup>2</sup>をこえると、その効果が飽和するとともに、経済的でなくなり、本発明のNiメッキ下地処理の意味がなくなる。而して、好ましくは300～1000mg/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

Niメッキは通常のNiメッキ法で行われる。メッキ方法、メッキ条件特に規定しない。

例えば、

①ワット浴によるNiメッキ

NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 200～300g/l

NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 20～50g/l

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 20～40g/l

②スルフアミン酸浴によるNiメッキ

スルフアミン酸ニッケル 300～450g/l

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 20～40g/l

電流密度：5～300A/dm<sup>2</sup>

浴温：30～70℃

Snメッキは通常のSnメッキ法で行われる。特

に条件、方式規定しない。

(例) フエロスタン浴

フエノールスルファン酸 10~30g/l (硫酸に  
換算して)

SnSO<sub>4</sub> 4.0~8.0g/l

ENSA(添加剤)(USSデュポン型) 5~15g/l

ハロゲン浴

塩化第一錫 50~100g/l

フッカソーダ 15~35g/l

水素化硫黄カリウム 40~60g/l

塩化ナトリウム 30~60g/l

ナフトールスルホン酸 1~5g/l

電流密度 5~100A/dm<sup>2</sup>

浴温 30~60°C

水洗後従来と同様の方法のクロメート処理を施すか或いはフラックスを塗布後加熱溶融処理(Melt処理)240~350°Cを行なつてからクロメート処理を行なうことによつて構成される。

メッキ後或いはMelt処理後のSn表面の酸化物除去と同時にクロメート被膜を形成させ、Sn酸化

物の貯蔵時の成長を抑制し、塗装性能の向上を、従来のブリキと同様に行なう。Niメッキ及びSnメッキを施してから加熱溶融処理(Melt処理)を施すことにより、Snメッキ層の金属光沢の増加による外観向上とNi-Sn系合金層の生成による更に一層の耐候性向上を計る。

加熱溶融処理(Melt処理)は、Snメッキ後水洗して、そのままあるいは水溶液フラックスを塗布して、空気中或いは非酸加性雰囲気(例えばN<sub>2</sub>界囲気)中で240~350°C、好ましくは250°C~300°CでSnメッキ層がMeltされる。

フラックスは、浸漬処理又はスオレイ処理により、例えばメッキ浴がフエロスタン浴では、フエノールスルファン酸 2~10g/l(硫酸に換算して)

SnSO<sub>4</sub> 2~10g/l

を塗布して、Meltされる。

而して、本発明の方法において施されるクロメート被膜量は溶接性の点から著しく重要であり、クロメート被膜量の厚さはCr換算量で2~20mg/m<sup>2</sup>の範囲で行われる。2mg/m<sup>2</sup>未満では、Snメッキ層

の酸化膜抑制効果が小さく、塗装性能の向上効果が得られない。20mg/m<sup>2</sup>をこえると、上記効果は良好であるが溶接時の均一なナゲットの生成を阻害するので20mg/m<sup>2</sup>以下であることが必要であり、好ましくは5~15mg/m<sup>2</sup>(クロム換算量)の範囲で施される。

クロメート処理方法として通常のクロメート処理法でよく、不可避的不純物として含有されるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>等の不純物を含む、クロム酸、クロム酸塩(クロム酸アンモニウム、クロム酸ソーダー、クロム酸カリ etc)、重クロム酸塩(重クロム酸アンモニウム、重クロム酸ソーダー、重クロム酸カリ etc)の水溶液中で浸漬又は陰極電解処理を施す。

例えば、濃度10~120g/l、好ましくは20~60g/lの水溶液が使用され、浸漬処理法では温度、常温~70°C、好ましくは30~50°C、処理時間0.5~5秒、好ましくは1~3秒間処理される。陰極処理の場合には5~40A/dm<sup>2</sup>、好ましくは7.5~20A/dm<sup>2</sup>の電流密度で上記温度、上記時間処理の範囲でクロメート処理が施さ

れ、クロメート処理後水洗、乾燥される。

第1表 本発明の熔接用鋼板の性能

試験	Niメッキ条件とNiメッキ量	Snメッキ条件とSnメッキ量	メルト条件	クロメート処理条件とクロメート被膜量(片面当り)	電気抵抗による熔接性		耐蝕性	熔接熱影響部の 延性 二次密 接後 活性
					適性熔接範囲	熔接部外観		
1	キ層の被膜量(片面当り)	キ層の被膜量(片面当り)						
1.1	(300g/l NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O-35g/l NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O-25g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	(50g/l SnSO <sub>4</sub> · 15g/l フェノールスルホン酸(硫酸換算)-1.0g/l ENSA)	なし	30g/l Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O浴45°C中で試料を陰極とし、5A/dm <sup>2</sup> の電流密度で電解処理、クロメート付着量(クロメート中のCrで)10mg/m <sup>2</sup>	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○			
1.2	浴を用い、電流密度4A/dm <sup>2</sup> で700mg/m <sup>2</sup> Niメッキ	浴を用い、電流密度20A/dm <sup>2</sup> で100mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ						
2	(30g/l スルフアミン酸ニッケル-30g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	(75g/l SnCl <sub>2</sub> · 25g/l NaR-50g/l KHP-45g/l NaCl-29g/1ナフトルールスルホン酸)		10g/l CrO <sub>3</sub> 80°C中で浸漬処理、クロメート付着量(クロメート中のCrで)4mg/m <sup>2</sup>	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○			
2.1	浴を用い、電流密度30A/dm <sup>2</sup> で500mg/m <sup>2</sup> Niメッキ	浴を用い、電流密度50A/dm <sup>2</sup> で300mg/m <sup>2</sup> Snメッキ						
3	1と同一条件で250mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	1と同一条件で550mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ		(4g/l SnSO <sub>4</sub> -4g/l フェノールスルホン酸(硫酸換算))80g/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 浴60°C中で試料を陰極として、電流密度10A/dm <sup>2</sup> で電解処理して陰極と直接通電によりクロメート付着量(クロメート中のCrで)1.5mg/m <sup>2</sup> と	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○			
4	2と同一条件で10.0mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	2と同一条件で700mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ		フランクスを用い、高周波加熱装置を用い周波数12A/dm <sup>2</sup> の280°Cで急速加熱直ちに水中へ入れ急冷して光沢付与	30g/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 浴45°Cで12A/dm <sup>2</sup> の電流密度で陰極電解処理、クロメート付着量(クロメート中のCrで)1.2mg/m <sup>2</sup>	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○		
5	2と同一条件で5.0mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	1と同一条件で100mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	3と同一条件で光沢付与	1と同一処理	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○			
6	2と同一条件で250mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	2と同一条件で550mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	4と同一条件で光沢付与	4と同一処理	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○			
7	1と同一条件で500mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	1と同一条件で300mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	3と同一条件で光沢付与	3と同一処理	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○			
8	Niメッキなし	1と同一条件で150mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	なし	1と同一処理	△ × ○ × × ×			
9		1と同一条件で1500mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	3と同一条件で光沢付与	なし	○ × ○ ○ △ ○			
10	1と同一条件で2.5mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	1と同一条件で50.0mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	3と同一条件で光沢付与	3と同一処理	○ × ○ ○ × △			
11	2と同一条件で10mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	2と同一条件で30mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	なし	4と同一処理	× × ○ △ × ×			

(第1表つづき)

5	2と同一条件で、5.0mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	1と同一条件で100mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	3と同一条件で光沢付与	1と同一処理	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○			
6	2と同一条件で250mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	2と同一条件で550mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	4と同一条件で光沢付与	4と同一処理	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○			
7	1と同一条件で500mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	1と同一条件で300mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	3と同一条件で光沢付与	3と同一処理	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○			
8	Niメッキなし	1と同一条件で150mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	なし	1と同一処理	△ × ○ × × ×			
9		1と同一条件で1500mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	3と同一条件で光沢付与	なし	○ × ○ ○ △ ○			
10	1と同一条件で2.5mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	1と同一条件で50.0mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	3と同一条件で光沢付与	3と同一処理	○ × ○ ○ × △			
11	2と同一条件で10mg/m <sup>2</sup> のNiメッキ	2と同一条件で30mg/m <sup>2</sup> のSnメッキ	なし	4と同一処理	× × ○ △ × ×			

(注) 1. ○…著しく良好 ○…比較的良好  
 △…やや劣る ×…著しく劣る

## 2. 性能評価法の説明

## (1) 硫酸銅試験によるゼンホールの評価

Conc ○  $H_2SO_4$  で表面を清浄化後、5%の  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  水溶液中に 50°C で 1 分間浸漬後の  $Cu$  折出量で評価。

## (2) 溶接性の評価

電極として銅 Wire(約 1.5 mm) を移動させながら加圧下で重ね合わせ電気抵抗溶接を行なう方式(スードロニック・タイプ)の溶接法により、均一なナゲット形成及び充分な溶接強度が得られる電流範囲及び加圧力の範囲でその溶接性を評価するとともに、溶接時の熱影響により溶接部及び溶接部近傍の外観変色の度合により溶接部の外観を評価した。

## (3) 塗装後の性能評価

エポキシフエノール系塗料を 4.5 μ 塗装後、1.5% NaCl と 1.5% クエン酸を含有する空気飽和水溶液中に 96 時間浸漬後、ゴバン目試験で二次

塗料密着性を評価し、又塗装面にスクラッチを入れて上記浸漬後のスクラッチ部の腐食状態で塗装後耐食性を評価した。

## (4) 耐食性の性能評価

試料を 6.2 mm の円形に打抜き、0.5%  $Na_2CO_3$  溶液中で試片を陰極とし、1.5 A の電流を 3.0 秒間電解洗浄し、水洗、乾燥した後、試片を試験槽の底に装着し、2.18 N- $H_2SO_4$  2.3 ml、3%  $H_2O_2$  2 ml、4.08%  $NH_4SCN$  2.5 ml を混合し試験槽に入れ、2 時間後 3%  $H_2O_2$  3 ml を加え攪拌し、ビーカーに移す。比色計を用い溶液中の溶解している鉄量を分析する。(ISV 法)

上記の結果から、明らかのように本発明による製品(1~7)は、比較材(8~11)に比べて著しく優れた性能を示す。

代理人 井理士 吉 島

## 手 締 换 正 書 (方式)

昭和 55 年 11 月 4 日

特許庁長官 島田春樹 殿

## 1. 事件の表示

昭和 55 年特許願第 96888 号

## 2. 発明の名称

溶接缶容器用鋼板とその製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

名称 (665) 新日本製鐵株式会社

代表者 斎藤 英四郎

## 4. 代理人 T 105 電 (503) 4877

住所 東京都港区西新橋 1-12-1 第 1 森ビル 8 階

吉島特許事務所

氏名 井理士 (5426) 吉島寧

## 5. 補正命令の日付 昭和 55 年 10 月 3 日

補正命令の発送日 昭和 55 年 10 月 28 日

## 6. 補正の対象 明細書の発明の名称欄

7. 補正の内容 発明の名称を「溶接缶容器用鋼板とその製造法」と訂正する。